

PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

This is to certify that the annexed is a true copy
of the following application as filed with this Office.

Date of Application: March 10, 2003

Application Number: Japanese Patent Application
No. 2003-062606

Applicant(s): SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD.
MATSUSHITA ELECTRIC INDUSTRIAL CO., LTD.

December 19, 2003

Commissioner,
Patent Office Yasuo IMAI
(seal)

Certificate No. 2003-3105888

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2003年 3月10日
Date of Application:

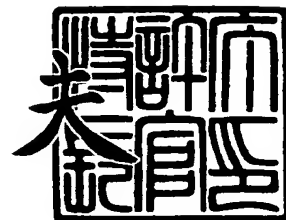
出願番号 特願2003-062606
Application Number:
[ST. 10/C]: [JP 2003-062606]

出願人 信越化学工業株式会社
Applicant(s): 松下電器産業株式会社

2003年12月19日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井 康



出証番号 出証特2003-3105888

【書類名】 特許願

【整理番号】 P021273

【あて先】 特許庁長官 太田 信一郎 殿

【国際特許分類】 C09D183/04
H01L 21/316

【発明者】

【住所又は居所】 新潟県中頸城郡頸城村大字西福島 2 8 番地の 1 信越化学工業株式会社 新機能材料技術研究所内

【氏名】 濱田 吉隆

【発明者】

【住所又は居所】 新潟県中頸城郡頸城村大字西福島 2 8 番地の 1 信越化学工業株式会社 新機能材料技術研究所内

【氏名】 八木橋 不二夫

【発明者】

【住所又は居所】 京都府京都市南区西九条春日町 1 9 松下電器産業株式会社 半導体事業本部プロセス開発センター内

【氏名】 中川 秀夫

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式会社内

【氏名】 笹子 勝

【特許出願人】

【識別番号】 000002060

【氏名又は名称】 信越化学工業株式会社

【特許出願人】

【識別番号】 000005821

【氏名又は名称】 松下電器産業株式会社

【代理人】**【識別番号】** 100099623**【弁理士】****【氏名又は名称】** 奥山 尚一**【選任した代理人】****【識別番号】** 100096769**【弁理士】****【氏名又は名称】** 有原 幸一**【選任した代理人】****【識別番号】** 100107319**【弁理士】****【氏名又は名称】** 松島 鉄男**【選任した代理人】****【識別番号】** 100114591**【弁理士】****【氏名又は名称】** 河村 英文**【手数料の表示】****【予納台帳番号】** 086473**【納付金額】** 21,000円**【提出物件の目録】****【物件名】** 明細書 1**【物件名】** 図面 1**【物件名】** 要約書 1**【包括委任状番号】** 0002048**【プルーフの要否】** 要

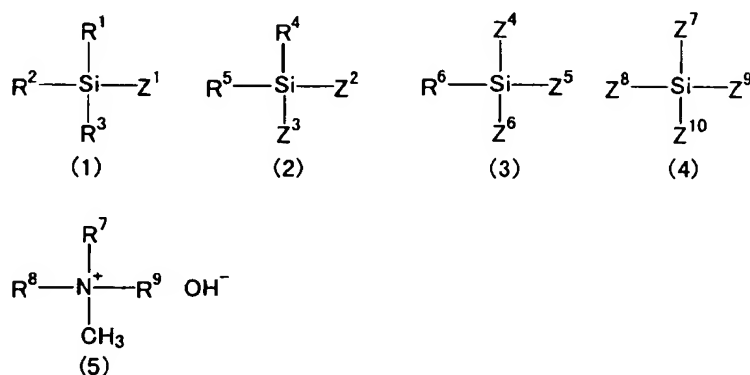
【書類名】 明細書

【発明の名称】 多孔質膜形成用組成物及びその製造方法、多孔質膜の製造方法、多孔質膜、層間絶縁膜、及び半導体装置

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 下記式 (1) ～ (4) からなる一群から選ばれる一以上のアルコキシシラン又はその部分加水分解物を、下記式 (5) の水酸化トリアルキルメチルアンモニウムを触媒として有機溶媒中で加水分解縮合反応を行って得られる、ハロゲン不純物含有量 10 ppm 以下でかつホウ素を含む金属不純物含有量 100 ppb 以下である多孔質膜形成用組成物。

【化 1】



(上式中、 Z^1 と Z^2 と Z^3 と Z^4 と Z^5 と Z^6 と Z^7 と Z^8 と Z^9 と Z^{10} はそれぞれ独立に炭素数 1 ～ 6 のアルコキシ基を示し、 R^1 と R^2 と R^3 と R^4 と R^5 と R^6 はそれぞれ独立に置換又は非置換の 1 価炭化水素基を示し、 R^7 と R^8 と R^9 はそれぞれ独立に炭素数 1 ～ 6 のアルキル基を示す。)

【請求項 2】 上記水酸化トリアルキルメチルアンモニウムが、 R^7 と R^8 と R^9 の炭素数の合計として 4 ～ 15 を有することを特徴とする請求項 1 に記載の多孔質膜形成用組成物。

【請求項 3】 上記水酸化トリアルキルメチルアンモニウムが、トリアルキルアミンと炭酸ジメチルの反応により得られたものであることを特徴とする請求項 1 又は請求項 2 に記載の多孔質膜形成用組成物。

【請求項 4】 上記アルコキシシラン又はその部分加水分解物の加水分解縮合反応が、重量平均分子量 10,000 ～ 1,000,000 の生成物を与える

請求項 1 乃至 3 のいずれかに記載の多孔質膜形成用組成物。

【請求項 5】 下記式 (1) ~ (4) からなる一群から選ばれる一以上のアルコキシシラン又はその部分加水分解物の加水分解反応を、トリアルキルアミンと炭酸ジメチルの反応により得られる下記式 (5) の水酸化トリアルキルメチルアンモニウムを触媒とし、有機溶媒中で行う多孔質膜形成用組成物の製造方法。

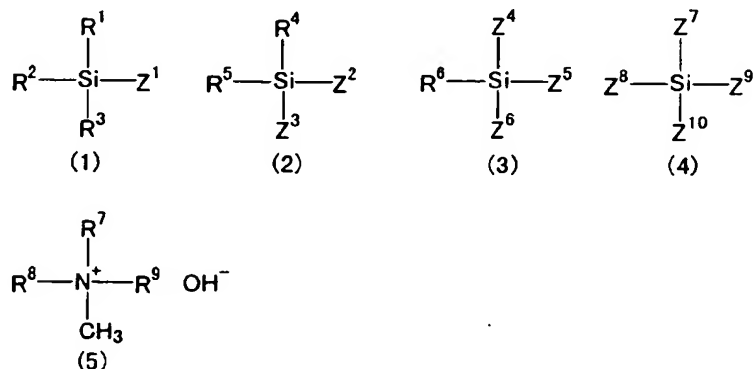
【請求項 6】 請求項 1 乃至 4 のいずれかに記載の多孔質膜形成用組成物を塗布する塗布工程と、その後の乾燥工程と、熱処理による多孔質化工程とを含むことを特徴とする多孔質膜の製造方法。

【請求項 7】 請求項 1 乃至 4 のいずれかに記載の多孔質膜形成用組成物を用いて形成されることを特徴とする多孔質膜。

【請求項 8】 請求項 1 乃至 4 のいずれかに記載の多孔質膜形成用組成物を用いて得られることを特徴とする層間絶縁膜。

【請求項 9】 下記式 (1) ~ (4) からなる一群から選ばれる一以上のアルコキシシラン又はその部分加水分解物を、下記式 (5) の水酸化トリアルキルメチルアンモニウムを触媒として有機溶媒中で加水分解縮合反応を行って得られる、ハロゲン不純物含有量 10 ppm 以下でかつホウ素を含む金属不純物含有量 100 ppb 以下である多孔質膜形成用組成物を用いて形成された多孔質膜を内部に有することを特徴とする半導体装置。

【化 2】



(上式中、 Z^1 と Z^2 と Z^3 と Z^4 と Z^5 と Z^6 と Z^7 と Z^8 と Z^9 と Z^{10} はそれぞれ独立に炭素数 1 ~ 6 のアルコキシ基を示し、 R^1 と R^2 と R^3 と R^4 と R^5 と R^6 はそれぞれ独立に置換又は非置換の 1 価炭化水素基を示し、 R^7 と R^8 と R^9 はそれぞれ

独立に炭素数 1 ～ 6 のアルキル基を示す。)

【請求項 10】 上記水酸化トリアルキルメチルアンモニウムが、 R^7 と R^8 と R^9 の炭素数の合計として 4 ～ 15 を有することを特徴とする請求項 9 に記載の半導体装置。

【請求項 11】 上記水酸化トリアルキルメチルアンモニウムが、トリアルキルアミンと炭酸ジメチルの反応により得られたものであることを特徴とする請求項 9 又は請求項 10 に記載の半導体装置。

【請求項 12】 上記アルコキシシラン又はその部分加水分解物の加水分解縮合反応が、重量平均分子量 10,000 ～ 1,000,000 の生成物を与える請求項 9 乃至 11 のいずれかに記載の半導体装置。

【請求項 13】 上記多孔質膜が、多層配線の同一層の金属配線間絶縁膜、又は、上下金属配線層の層間絶縁膜に存在することを特徴とする請求項 9 乃至 13 のいずれかに記載の半導体装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、低誘電率で、機械強度に優れ、不純物含有量を低減した多孔質膜を形成しうる膜形成用組成物及びその製造方法、多孔質膜の形成方法及び形成された多孔質膜、並びに多孔質膜を内蔵する半導体装置に関する。

【0002】

【従来の技術】

半導体集積回路の形成においては、その高集積化に伴い、金属配線間の寄生容量である配線間容量の増加に起因する配線遅延時間の増大が半導体回路の高性能化の妨げになっている。配線遅延時間は、金属配線の電気抵抗と配線間の静電容量の積に比例する所謂 RC 遅延と呼ばれるものである。この配線遅延時間を小さくするためには、金属配線の抵抗を小さくするか又は配線間の容量を小さくすることが必要である。

このようにして配線金属の抵抗及び配線間容量を小さくする事によって、半導体装置は高集積化しても配線遅延を引き起こさなくなるため、半導体装置サイズ

の縮小と高速化が可能になり、さらに消費電力も小さく抑えることが可能になる。

【0003】

金属配線の抵抗を小さくするために、最近では従来適用されてきたアルミニウムによる配線に対し、金属銅を配線として用いる多層配線構造が採用されるようになってきた。しかしこれのみでは高性能化に限界があり、配線間容量の低減が半導体のさらなる高性能化にとって急務となっている。

【0004】

配線間容量を小さくする方法としては、金属配線同士の間形成される層間絶縁膜の比誘電率を低くすることが考えられる。このような低比誘電率の絶縁膜としては従来用いられてきたシリコン酸化膜に代えて多孔質膜の検討が行われており、特に比誘電率 2.0 以下の材料としては多孔質膜が唯一実用的な膜と言える。この多孔質膜を形成する材料の一つに、アルコキシランの加水分解濃縮により製造される多孔質膜形成用組成物がある。

【0005】

【従来の技術】

従来よりアルコキシシランの加水分解縮合物は、その高い熱及び化学的安定性から電子材料用の絶縁材料として広く使用されている。これらの製造は、通常、有機溶媒中で酸あるいはアルカリ触媒存在下アルコキシシランと水を反応させるもので、原料に精製したアルコキシシラン類を用いることで、金属不純物の混入を防止し、電子材料用途向けの高純度品を得ている。しかしながら、近年では絶縁材料といえども高機能化が求められ、特に低誘電率の絶縁材料は微細な配線において遅延を起こしにくいことから、その実用化が強く求められている。低誘電率化するには、絶縁膜中に空孔を導入することが効果的であるが、このような空孔の導入は機械強度の低下とトレードオフの関係になり、低誘電率、高強度を両立するような絶縁材料が強く求められている。

【0006】

一方、アルコキシシラン類の加水分解縮合反応時に、強塩基性の触媒を使用することにより、高硬度のシリカ質固体を得る方法は知られており、強塩基触媒で

加水分解縮合反応を行うことを特徴とする低誘電率絶縁材料についての報告がある。しかしながら、従来一般に入手可能な強塩基触媒である水酸化テトラアルキルアンモニウムは、三級アミンとハロゲン化アルキルの反応の後、アルカリ金属でハロゲンを除く工程で製造されているため、反応副生物のアルカリハロゲン化物が混入し、金属不純物、ハロゲン不純物が多く含まれており、このまま使用すると、アルコキシシラン加水分解縮合組成物中に、金属不純物、ハロゲン不純物が混入し、これらの除去に多くの工程を割く必要があった。

【0007】

以上のように、従来の材料では低誘電率化と強機械強度化を両立できないという問題を有していた。また、製造された多孔質膜形成用組成物に金属不純物及びハロゲン不純物が多く含まれてしまうという問題を有していた。さらに、従来の多孔質膜を半導体装置の多層配線に絶縁膜として組み込む場合に、半導体装置製造に必要な機械強度を実現して使用する場合低誘電率が得られず、逆に低誘電率膜を実現して使用する場合十分な機械強度が得られないという問題を有していた。

それ故、半導体装置の多層配線に絶縁膜として使用する多孔質膜の比誘電率が大きいと半導体装置の多層配線におけるRC遅延の増大をもたらし、半導体装置の性能（高速、低消費電力）の向上が図れないという大きな問題があった。また、その多孔質膜の機械強度が弱いと半導体装置の信頼性が低下するという問題があった。

【0008】

【特許文献1】

特開2000-19903号公報

【特許文献2】

特公昭63-15355号公報

【0009】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、金属不純物、ハロゲン不純物を低減化させたアルコキシシランの加水分解／縮合組成物で電子材料向けなどに利用可能な組成物、及びそれを塗布、

焼成して得られる低誘電率の多孔質絶縁膜を提供することを目的とする。また、本発明は、この多孔質絶縁膜を内蔵する高性能かつ高信頼性を備えた半導体装置を提供することを目的とする。

【0010】

【課題を解決するための手段】

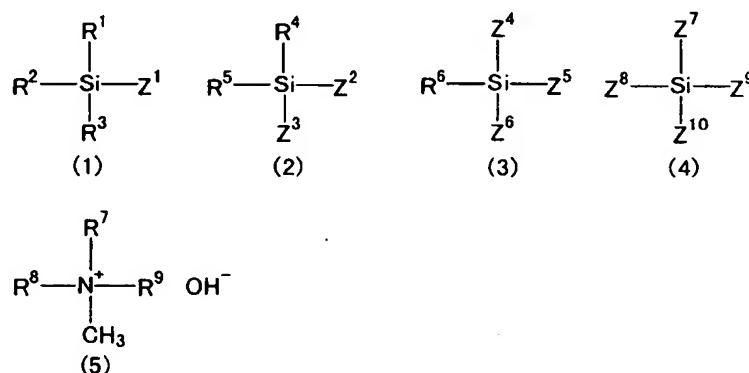
本発明者らは、上記目的を達成するため鋭意検討を重ねた結果、好ましくはトリアルキルアミンと炭酸ジアルキルの反応による四級アンモニウムの炭酸塩を電解して得た水酸化テトラアルキルアンモニウムが、ハロゲン及び金属不純物（ホウ素を含む。）が低減化されており、かつアルコキシシランの加水分解縮合反応において高硬度なシリカ組成物を生成しうる強塩基性触媒として有効であることを見出し、本発明に到った。

【0011】

本発明は、下記式（1）～（4）からなる一群から選ばれる一以上のアルコキシシラン、又はその部分加水分解物の加水分解縮合反応を、下記式（5）の水酸化トリアルキルメチルアンモニウムを触媒とし、有機溶媒中で行う膜形成用組成物の製造方法を提供する。

【0012】

【化3】



（上式中、Z¹とZ²とZ³とZ⁴とZ⁵とZ⁶とZ⁷とZ⁸とZ⁹とZ¹⁰はそれぞれ独立に炭素数1～6のアルコキシ基を示し、R¹とR²とR³とR⁴とR⁵とR⁶はそれぞれ独立に置換又は非置換の1価炭化水素基を示し、R⁷とR⁸とR⁹はそれぞれ独立に炭素数1～6のアルキル基を示す。）

【0013】

また、本発明は、この製造方法を用いて得られた膜形成用組成物、及びこの膜形成用組成物を基板上に塗布、焼成することにより得られる金属不純物、ハロゲン不純物の低減化された低誘電膜を提供する。

【0014】

本発明によれば、アルコキシシラン加水分解／縮合組成物を特殊な精製工程を必要とすること無く、電子材料用途に求められるレベルの低い金属不純物、ハロゲン不純物を達成することができる。また、使用上遜色のない機械強度を持つ低誘電率絶縁膜を得ることができる。

【0015】

本発明の半導体装置は、上記式(1)～(4)からなる一群から選ばれる一以上のアルコキシシラン又はその部分加水分解物を、上記式(5)の水酸化トリアルキルメチルアンモニウムを触媒として有機溶媒中で加水分解縮合反応を行って得られる、ハロゲン不純物含有量10ppm以下でかつホウ素を含む金属不純物含有量100ppb以下である多孔質膜形成用組成物を用いて形成された多孔質膜を内部に備えている。具体的には、半導体装置の多層配線の絶縁膜として前記多孔質膜が使用されている。

このようにすると、半導体装置の機械強度を確保した上で多孔質膜の吸湿性が低減されるため低誘電率の絶縁膜を内蔵した半導体装置が実現される。絶縁膜の低誘電率化により、多層配線の周囲の寄生容量は低減され、半導体装置の高速動作及び低消費電力動作が達成される。

また、本発明の半導体装置において、多層配線の同一層の金属配線間絶縁膜、又は、上下金属配線層の層間絶縁膜に、多孔質膜が存在することが好ましい。このようにすると、高性能かつ高信頼性を備えた半導体装置が実現される。

【0016】**【発明の実施の形態】**

以下、本発明につきさらに詳しく説明する。

本発明による精製方法は、電子材料向けの絶縁材料として使用される塗布液の精製方法に関する。特に比誘電率の低い多孔質層間絶縁膜用組成物の精製方法に

関する。

多孔質シリカ系層間絶縁膜の製造には、微細孔を安定して形成するために、特殊なレジンや溶剤、触媒や添加物が使用されている。この溶剤の選択は、溶解性や焼成膜の物性を得るために、かなり限定されており、中には水と任意な割合で混合する溶液を使用することもあり、その中に含まれる金属やイオン性不純物の除去に困難が伴った。プロピレングリコールモノプロピルエーテルは、特に低誘電率特性と保存安定性に優れた溶媒と報告されているが（特許文献1）、この溶媒は水と任意の割合で混合するために、通常の水洗による精製が困難であった。

【0017】

そこで、原料からのこのような不純物の混入を最小限にとどめることが必要となってくるが、溶剤や原料のアルコキシシラン類に比べて、触媒である水酸化テトラアルキルアンモニウム中の不純物の除去は通常の蒸留精製ができないために困難であった。

【0018】

不純物の低減化された水酸化テトラアルキルアンモニウムの製造方法としては、トリアルキルアミンと炭酸ジアルキルの反応物を陽イオン交換膜を隔膜とする電解を行うことにより製造する方法が開発されている（特許文献2）。すなわち、トリアルキルアミンと炭酸ジメチルを反応させ、トリアルキルメチルアンモニウムの炭酸塩を合成し、次いで、陽イオン交換膜を隔膜とする電解槽で上記の塩を電解して水酸化トリアルキルメチルアンモニウムを製造できる。この製造方法によれば、得にメチル基含有の水酸化テトラアルキルアンモニウム化合物を高純度で生成することができる。

【0019】

本発明は、上記の製造方法による、ハロゲン及び金属不純物の低減化された水酸化テトラアルキルアンモニウム触媒をアルコキシシラン混合物の加水分解縮合触媒として使用することにより、水洗等の煩雑な工程を経ること無く、高純度のアルコキシシラン加水分解／縮合組成物を得ることができ、このものを主成分とする絶縁膜形成用組成物は、基板上に塗布、焼成を行うことにより、低誘電率でありながら実用上十分な機械強度を持つ絶縁膜となりうる。

【0020】

本発明に用いられる水酸化トリアルキルメチルアンモニウムは、一般式（5）で表される。一般式（5）において、 $R^7 \sim R^9$ は、それぞれ独立に置換又は非置換の1価の炭化水素基を示し、好ましくは、 $R^7 \sim R^9$ の炭素数の合計が4～15である。

【0021】

本発明に用いられる水酸化トリアルキルメチルアンモニウム触媒の例としては、水酸化テトラメチルアンモニウム、水酸化エチルトリメチルアンモニウム、水酸化プロピルトリメチルアンモニウム、水酸化ブチルトリメチルアンモニウム、水酸化ペンチルトリメチルアンモニウム、水酸化ヘキシルトリメチルアンモニウム、水酸化ジエチルジメチルアンモニウム、水酸化ジプロピルジメチルアンモニウム、水酸化ジブチルジメチルアンモニウム、水酸化トリエチルメチルアンモニウム、水酸化トリプロピルメチルアンモニウム、水酸化トリブチルメチルアンモニウム等を挙げることができる。

【0022】

本発明に用いられるアルコキシシラン類は、一般式（1）で表される1官能シラン類と、一般式（2）で表される2官能シラン類と、一般式（3）で表される3官能シラン類と、一般式（4）で表される4官能シラン類とからなる一群から選ばれる一以上である。

一般式（1）～（4）において、 $Z^1 \sim Z^{10}$ は、それぞれ独立に炭素数1～6のアルキル基を示し、好ましくは、メトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、*i*-プロポキシ基等である。

一般式（1）～（4）において、 $R^1 \sim R^6$ は、それぞれ独立に置換又は非置換の1価の炭化水素基を示し、好ましくは、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、フェニル基等である。

【0023】

本発明に用いられるアルコキシシラン類としては、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラプロポキシシラン、テトラブトキシシラン等の4官能シラン類、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルト

リプロポキシシラン、メチルトリブトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、エチルトリプロポキシシラン、エチルトリブトキシシラン、プロピルトリメトキシシラン、プロピルトリエトキシシラン、プロピルトリプロポキシシラン、プロピルトリブトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリプロポキシシラン、ビニルトリブトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、フェニルトリプロポキシシラン、フェニルトリブトキシシラン等の3官能シラン類、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジエチルジメトキシシラン、ジエチルジエトキシシラン等の2官能シラン類、及びトリメチルメトキシシラン、トリメチルエトキシシラン等の1官能シラン類、及びこれらの混合物、又はこれらの部分加水分解物が挙げられる。

【0024】

加水分解縮合反応は、例えば有機溶媒と水及び加水分解触媒となる水酸化テトラアルキルアンモニウムの混合液に、アルコキシシラン類又はアルコキシシランの部分加水分解物の混合液を添加することにより行うことができる。

【0025】

この反応に用いられる有機溶媒としては、メタノール、エタノール、*n*-プロパノール、*i*-プロパノール、*n*-ブタノール、2-ブタノール、*i*so-ブタノール等のアルコール類、テトラヒドロフラン、ジオキサン、エチレングリコールメチルエーテル、エチレングリコールエチルエーテル、エチレングリコールプロピルエーテル、エチレングリコールブチルエーテル、プロピレングリコールメチルエーテル、プロピレングリコールエチルエーテル、プロピレングリコールプロピルエーテル、プロピレングリコールブチルエーテル等のエーテル類を用いることができる。

【0026】

有機溶媒と水との混合割合は、好ましくは、有機溶媒／水が10／90から90／10である。アルコキシシラン又はアルコキシシランの部分加水分解物の混合割合は、好ましくは、完全縮合体換算で全溶媒（有機溶媒と水）に対して0.01～20重量%である。水酸化トリアルキルメチルアンモニウムの混合割合は

、好ましくは、アルコキシシラン又はアルコキシシランの部分加水分解物中のケイ素のモル数に対して0.1～10000モル%である。

【0027】

加水分解縮合反応時の反応温度は、0～100℃、好ましくは30～80℃、より好ましくは50～80℃である。アルコキシシラン類の添加は一度に行うこともできるが、少量ずつ滴下することが好ましい。滴下時間は、0時間から10時間である。滴下終了後は加熱熟成を行うことが好ましく、熟成温度は50～80℃、熟成時間は0～10時間である。

【0028】

アルコキシシラン又はその部分加水分解物の加水分解縮合反応の生成物は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）を用いポリエチレン換算で、重量平均分子量10,000～1,000,000であることが好ましい。この範囲であれば、有機溶媒に可溶で、スピン塗布による製造も可能だからである。

【0029】

この反応によるアルコキシシランの加水分解縮合物はそのまま、あるいは高沸点溶媒を添加、あるいは溶媒置換を行い、場合によっては添加物、触媒等を添加することにより絶縁膜形成用組成物となる。もちろんさらに高純度化するために水洗等の精製工程を追加することもできる。

【0030】

本発明による絶縁膜形成用組成物のハロゲン不純物含有量は10ppm以下であり、また金属不純物含有量は全金属合計で100ppb以下であった。

ハロゲン不純物の含有量は、フッ素、塩素、臭素及びヨウ素の合計含有量であり、燃焼法による電量滴定の塩素換算値（重量換算）である。

ホウ素を含む金属不純物の含有量は、Li、B、Na、Mg、Al、K、Ca、Cr、Mn、Fe、Ni、Cu、Zn、Sn及びPbの合計含有量であり、ICP-MSによって分析できる。

【0031】

この絶縁膜形成用組成物をシリコン基板上にスピン塗布、焼成を行うことにより、低誘電率の絶縁膜を形成することができる。焼成後の絶縁膜の比誘電率は2

、7以下で、条件を選択することにより、2.2、あるいは2.0以下の絶縁膜を得ることができる。これらの膜は特に微細な配線間の絶縁材料としての実用化に問題とならないレベルの高い機械強度を示した。更に、これについて詳述する。

【0032】

これらの膜形成用組成物は、溶質の濃度を制御しかつ適当な回転数を用いてスピンドル塗布することで、任意の膜厚の薄膜が形成可能になる。実際の膜厚としては、通常0.2～1 μ m程度の膜厚の薄膜が形成されるがこれに限定されるものではなく、例えば複数回塗布することで更に大きな膜厚の薄膜形成も可能である。この際、希釈に用いる溶媒としては、上記、塗布液用に置換する溶媒と同じものを挙げることが出来る。これらは1種又は2種以上を混合して使用することができる。

希釈の程度としては、粘度や目的とする膜厚等により異なるが、通常、溶媒が50～99重量%、より好ましくは75～95重量%となる量である。


【0033】

このようにして形成された薄膜は、乾燥工程（通常、半導体プロセスでプリベークと呼ばれる工程）で、好ましくは、50～150℃に数分加熱することで溶媒を除去する。乾燥工程の後に、塗布膜を硬化させるための加熱工程を設ける。塗布膜を硬化させるための加熱工程では、好ましくは150～500℃、より好ましくは200～400℃に加熱され、加熱時間は、好ましくは1～300分、より好ましくは1～100分である。

【0034】

得られた薄膜は、膜全体に対して機械的強度が大きく、ナノインデンテーションによる測定で硬度として通常1～10GPa、弾性率として5～50GPa程度のものが得られる。これは、通常シリコンレジン中に熱分解型ポリマーを添加して、これを加熱によって除去し空孔を形成するタイプの多孔質材料では、硬度として0.05～2GPa、弾性率として1.0～4.0GPa程度しか得られないことに比較し、極めて機械的強度の大きな薄膜が得られていると言える。

【0035】



本発明の多孔質膜は、特に半導体集積回路における配線の層間絶縁膜として好ましい。半導体装置は、高集積化しても配線遅延を引き起こさなくするに、配線間容量を小さくすることが必要となる。これを達成するための種々の手段が考えられているが、金属配線同士の上に形成される層間絶縁膜の比誘電率を低くすることもその一つである。本発明の多孔質形成用組成物を用いて層間絶縁膜を製造すると、半導体装置サイズの縮小と高速化が可能になり、さらに消費電力も小さく抑えることが可能になる。

【0036】

従来は低誘電率化するために膜に空孔を導入し多孔質とした場合、膜を構成する材料の密度が低下するため、膜の機械的な強度が低下してしまうという問題がある。機械的な強度の低下は、半導体装置の強度自体に影響を及ぼすのみならず、製造プロセスにおいて通常用いられる化学的機械研磨のプロセスにおいて十分な強度を有しないために剥離を引き起こすという問題がある。特に、本発明にかかる多孔質膜を半導体の層間絶縁膜として用いる場合には、多孔質膜でありながら大きな機械的強度及び低い比誘電率を有するためにこのような剥離を引き起こさず、高信頼性で高速、しかもサイズの小さな半導体装置を製造することが可能になる。

【0037】

本発明の多孔質膜は、特に半導体装置における配線の層間絶縁膜として好ましい。半導体装置は、高集積化しても配線遅延を引き起こさなくするには配線容量を小さくすることが必要となる。これを達成するための種々の手段が考えられているが、金属配線同士の上に形成される層間絶縁膜の比誘電率を低くすることもその一つである。

本発明の多孔質膜形成用組成物を用いて層間絶縁膜を製造すると、半導体装置の微細化と高速化が可能になり、さらに消費電力も小さく抑えることができる。

【0038】

なお、低誘電率化するために膜に空孔を導入し多孔質とした場合、膜を構成する材料の密度が低下するため、膜の機械的な強度が低下してしまうという問題がある。機械的な強度の低下は、半導体装置の強度自体に影響を及ぼすのみならず

、製造プロセスにおいて通常用いられる化学的機械研磨のプロセスにおいて十分な強度を有しないために剥離を引き起こすという問題がある。特に、本発明に係る多孔質膜を半導体装置の多層配線における層間絶縁膜として用いる場合には、多孔質膜でありながら大きな機械的強度を有するためにこのような剥離を引き起こさず、製造された半導体装置の信頼性が大幅に改善される。

【0039】

本発明の半導体装置の実施形態について説明する。図1は、本発明の半導体装置の一例の概略断面図を示す。

図1において、1は基板を示しており、Si基板、SOI（Si・オン・インシュレータ）基板等のSi半導体基板であるが、SiGeやGaAs等々の化合物半導体基板であってもよい。2はコンタクト層の層間絶縁膜である。3、5、7、9、11、13、15及び17は、配線層の層間絶縁膜である。最下層の配線層の層間絶縁膜3から最上層の配線層の層間絶縁膜17までの配線層を順に略称でM1、M2、M3、M4、M5、M6、M7及びM8と呼ぶ。4、6、8、10、12、14及び16はビア層の層間絶縁膜であり、最下層のビア層の層間絶縁膜4から順に上層に向かって、略称でV1、V2、V3、V4、V5、V6及びV7と呼ぶ。18と21～24は金属配線を示している。同様に同じ模様の部分は金属配線を示している。19は、ビアプラグであり、金属により構成される。通常銅配線の場合には銅が用いられる。図中、番号が省略されていてもこれと同じ模様の部分はビアプラグを示している。20はコンタクトプラグであり、基板1の最上面に形成されたトランジスタ（図示外）のゲートあるいは基板へ接続される。このように、配線層とビア層は交互に積み重なった構成となっており、一般に、多層配線とはM1から上層部分のことを指す。通常、M1～M3をローカル配線、M4とM5を中間配線あるいはセミグローバル配線、M6～M8をグローバル配線と呼ぶことが多い。

【0040】

本発明の半導体装置は、配線層の層間絶縁膜3、5、7、9、11、13、15、17、もしくは、ビア層の層間絶縁膜4、6、8、10、12、14、16の少なくとも1以上の層に、本発明の多孔質膜を用いたものである。

例えば、配線層（M1）の層間絶縁膜3に本発明の多孔質膜を用いている場合、金属配線21と金属配線22の間の配線間容量が大きく低減できる。また、ビア層（V1）の層間絶縁膜4に本発明の多孔質膜を用いている場合、金属配線23と金属配線24の間の配線間容量を大きく低減することができる。このように、配線層に本発明の低比誘電率を有する多孔質膜を用いると、同一層の金属配線間容量を大きく低減できる。また、ビア層に本発明の低比誘電率を有する多孔質膜を用いると、上下金属配線の層間容量を大きく低減できる。

したがって、すべての配線層及びビア層に本発明の多孔質膜を用いることにより、配線の寄生容量を大きく低減できる。本発明の多孔質膜を配線の絶縁膜として使用することにより、従来問題となっていた多孔質膜を積層形成して多層配線を形成する際の多孔質膜の吸湿による誘電率の増大も発生しない。その結果、半導体装置の高速動作及び低消費電力動作が実現される。また、本発明の多孔質膜は機械強度が強いため、半導体装置の機械強度が向上し、その結果半導体装置の製造上の歩留まりや半導体装置の信頼性を大きく向上させることができる。

【0041】

【実施例】

以下に実施例及び比較例を示し、本発明をより詳細に説明するが、本実施例は本発明を制限するものではない。

実施例1

超純水237g、エタノール471gの混合溶液中に多摩化学製の20重量%水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液21.5gを加え、均一に攪拌した。この溶液にメチルトリメトキシシラン44.9gとテトラエトキシシラン68.6gの混合物を滴下した。60℃で2時間反応させた後マレイン酸水溶液でpH4.3に調整した。プロピレングリコールモノプロピルエーテルを添加し、減圧下でシロキサン濃度が10重量%となるまで濃縮した。この溶液を0.05μm孔径のテフロン（登録商標）製フィルターでろ過を行い、塗布組成物（1）とした。得られたアルコキシシランの加水分解／縮合物のGPCによる重量平均分子量は約100,000であった。

【0042】

実施例 2

実施例 1 において 20 重量%水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液 21.5 g の代わりに、トリエチルアミンと炭酸ジメチルより合成した水酸化トリエチルメチルアンモニウム 6.3 g を使用する以外は同様に行い、塗布組成物 (2) を得た。得られたアルコキシシランの加水分解/縮合物の GPC による重量平均分子量は約 120,000 であった。

【0043】

比較例 1

実施例 1 において 20 重量%水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液 21.5 g の代わりに、東京化成製 26 重量%水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液 16.5 g を使用した以外は同様に行い、塗布組成物 (3) を得た。得られたアルコキシシランの加水分解/縮合物の GPC による重量平均分子量は約 100,000 であった。

【0044】

得られた塗布組成物中のハロゲン及び金属不純物の含有量を表 1 に示す。なお、表 1 において、ハロゲンは燃焼法による電量滴定の塩素換算値であり、金属不純物の分析は ICP-MS によるものである。

【0045】

【表 1】

	塗布組成物	不純物 (ppm)									
		ハロゲン	Na	K	Fe	Ni	Cr	Ca	Al	Cu	Zn
実施例1	(1)	33	11	18	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5
実施例2	(2)	28	14	9	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5
比較例1	(3)	21,300	630	56,000	<5	<5	<5	81	15	<5	<5

【0046】

得られた塗布組成物をシリコン基板上にスピン塗布し、120℃2分、230℃3分、425℃60分の焼成を行うことにより形成した絶縁膜の比誘電率と機械的強度を表 2 に示す。表 2 において、比誘電率は水銀プローブ法により測定され、モジュラス、硬度はナノインデンテーション法により測定された。

【0047】

【表2】

	比誘電率	モジュラス (GPa)	硬度
実施例1	2.2	4.5	0.6
実施例2	2.0	3.2	0.4
比較例1	2.2	4.6	0.6

【0048】

【発明の効果】

本発明により、ハロゲン及び金属不純物の含有量が極めて少ない絶縁膜形成用組成物を得ることができ、この材料を塗布、焼成することにより低誘電率で機械強度の高い絶縁膜を得ることができる。また、本発明の組成物から形成される多孔質膜を多層配線の絶縁膜として使用することにより、高性能かつ高信頼性を有する半導体装置を実現することができる。


【図面の簡単な説明】

【図1】

本発明の半導体装置の一例の概略断面図である。

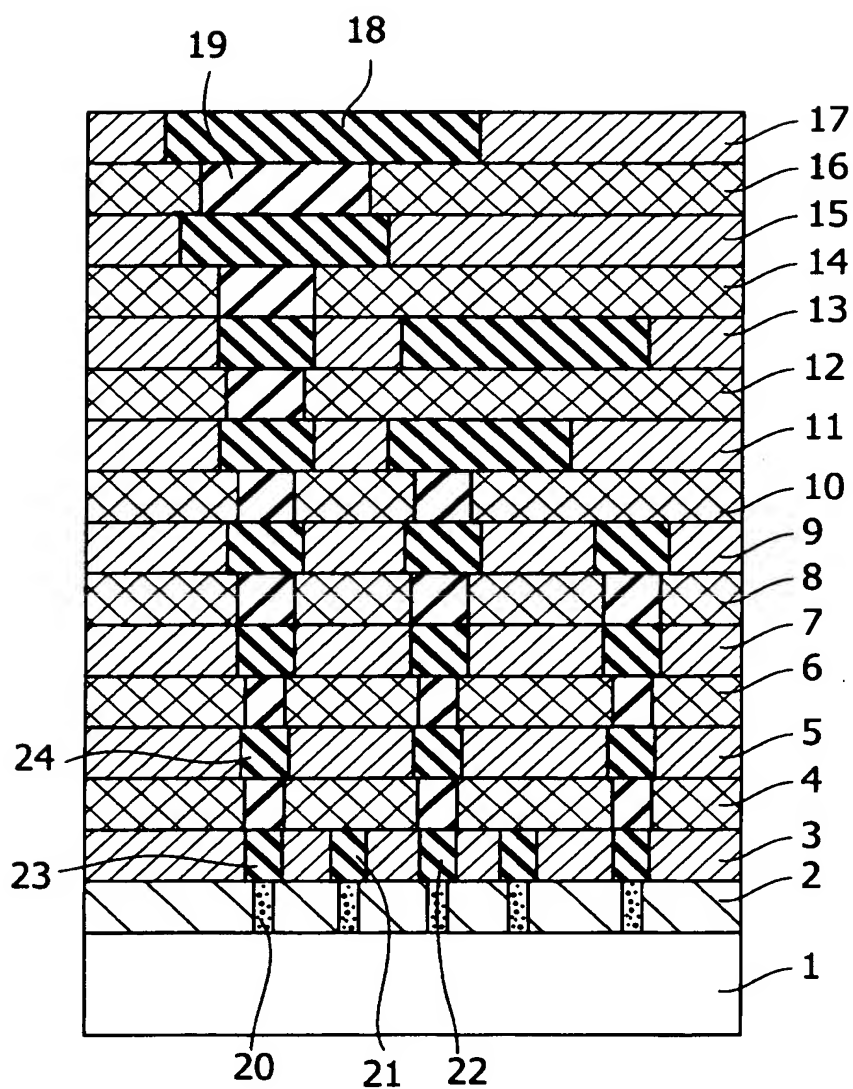
【符号の説明】

- 1 基板
- 2 コンタクト層の層間絶縁膜
- 3 配線層(M1)の層間絶縁膜
- 4 ビア層(V1)の層間絶縁膜
- 5 配線層(M2)の層間絶縁膜
- 6 ビア層(V2)の層間絶縁膜
- 7 配線層(M3)の層間絶縁膜
- 8 ビア層(V3)の層間絶縁膜
- 9 配線層(M4)の層間絶縁膜
- 10 ビア層(V4)の層間絶縁膜
- 11 配線層(M5)の層間絶縁膜

- 
- 1 2 ビア層（V 5）の層間絶縁膜
 - 1 3 配線層（M 6）の層間絶縁膜
 - 1 4 ビア層（V 6）の層間絶縁膜
 - 1 5 配線層（M 7）の層間絶縁膜
 - 1 6 ビア層（V 7）の層間絶縁膜
 - 1 7 配線層（M 8）の層間絶縁膜
 - 1 8 金属配線
 - 1 9 ビアプラグ
 - 2 0 コンタクトプラグ
 - 2 1 金属配線
 - 2 2 金属配線
 - 2 3 金属配線
 - 2 4 金属配線

【書類名】 図面

【図 1】



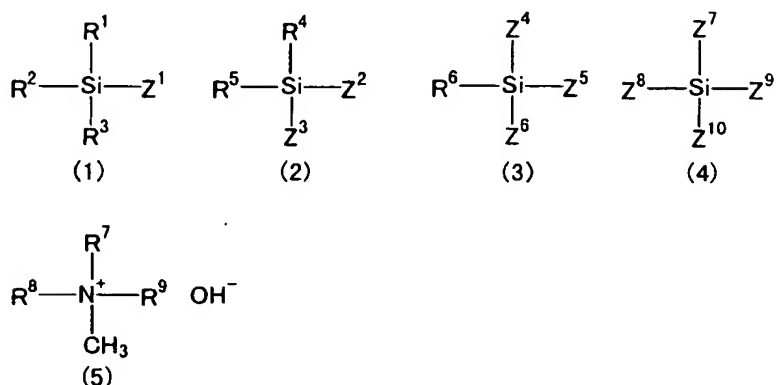
【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 金属不純物、ハロゲン不純物を低減化させたアルコキシシランの加水分解／縮合組成物で電子材料向けなどに利用可能な組成物、及びそれを塗布、焼成して得られる低誘電率の絶縁膜を提供する。

【解決手段】 下記式（１）～（４）からなる一群から選ばれる一以上のアルコキシシラン又はその部分加水分解物の加水分解／縮合反応を、下記式（５）の水酸化トリアルキルメチルアンモニウムを触媒とし、有機溶媒中で行う膜形成用組成物の製造方法を提供する。また、この製造方法を用いて得られた膜形成用組成物、及びこの膜形成用組成物を基板上に塗布、焼成することにより得られる金属不純物、ハロゲン不純物の低減化された低誘電膜を提供する。

【化１】



@006

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 3 - 0 6 2 6 0 6
受付番号	5 0 3 0 0 3 7 9 1 2 6
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0 0 9 5
作成日	平成 1 5 年 3 月 1 1 日

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】	平成15年 3月10日
-------	-------------

次頁無

【書類名】 手続補正書

【あて先】 特許庁長官 太田 信一郎 殿

【事件の表示】

【出願番号】 特願2003- 62606

【補正をする者】

【識別番号】 000002060

【氏名又は名称】 信越化学工業株式会社

【補正をする者】

【識別番号】 000005821

【氏名又は名称】 松下電器産業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100099623

【弁理士】

【氏名又は名称】 奥山 尚一

【手続補正 1】**【補正対象書類名】** 特許願**【補正対象項目名】** 発明者**【補正方法】** 変更**【補正の内容】****【発明者】****【住所又は居所】** 新潟県中頸城郡頸城村大字西福島 2 8 番地の 1 信越化学工業株式会社 新機能材料技術研究所内**【氏名】** 濱田 吉隆**【発明者】****【住所又は居所】** 新潟県中頸城郡頸城村大字西福島 2 8 番地の 1 信越化学工業株式会社 新機能材料技術研究所内**【氏名】** 八木橋 不二夫**【発明者】****【住所又は居所】** 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式会社内**【氏名】** 中川 秀夫**【発明者】****【住所又は居所】** 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式会社内**【氏名】** 笹子 勝**【その他】** 上記発明者、中川 秀夫の住所又は居所の訂正変更は事務処理上の行き違いにより、住所又は居所：大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式会社内と記載すべきところ、誤って記載してしまいました。ここに、変更訂正いたします。**【ブルーフの要否】** 要

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 3 - 0 6 2 6 0 6
受付番号	5 0 3 0 0 6 0 8 5 5 4
書類名	手続補正書
担当官	西村 明夫 2 2 0 6
作成日	平成 1 5 年 4 月 1 8 日

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】	平成15年 4月14日
-------	-------------

次頁無

特願 2 0 0 3 - 0 6 2 6 0 6

出 願 人 履 歷 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 2 0 6 0]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 2 2 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都千代田区大手町二丁目 6 番 1 号

氏 名

信越化学工業株式会社



特願 2 0 0 3 - 0 6 2 6 0 6

出 願 人 履 歷 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 5 8 2 1]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 2 8 日

[変更理由]

新規登録

住 所

大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地

氏 名

松下電器産業株式会社